

Trabajo Práctico Computacional

Curso Segundo Cuatrimestre 2024

(I) Optimización de Geometrías.

Elección de parámetros óptimos para la especificación de la molécula.

- a) Analice la multiplicidad de espín del estado fundamental de su molécula.
- b) Para optimizar la geometría es recomendable seguir los siguientes pasos:
 - i- primero realizar un cálculo de optimización usando una base pobre (ej. HF, sto-3g).
 - ii- Con la geometría obtenida realizar una nueva optimización con una base más grande (6-31G u otra).

Proponga una estructura y optimícela usando el método/base que considere adecuados.

- c) Si se optimiza mediante un cálculo Hartree-Fock, ¿qué método conviene elegir: RHF o UHF o es indiferente?. ¿Cuál es la energía de la estructura optimizada con ese método?. Observe cómo las fuerzas sobre los núcleos tienden a cero cerca de la geometría convergida.
- d) Verifique si la geometría hallada es estable o no a partir del análisis de las frecuencias vibracionales (usando el comando freq).

Para los siguientes puntos II y III considere la estructura óptima, método, carga y multiplicidad del ítem I. (O si lo desea puede utilizar la geometría experimental)

(II) Orbitales moleculares y potenciales de ionización

Habiendo elegido la 'mejor' geometría en el punto anterior:

- a) ¿Cuántos orbitales atómicos son usados al efectuar un cálculo Hartree-Fock con, por ejemplo, una base 3-21G?. ¿Cuántos

orbitales moleculares se obtienen?. ¿Cuántos de estos orbitales están ocupados?. ¿Cuáles son sus energías orbitales?. Visualice y grafique los orbitales.

¿Cuáles son los orbitales moleculares HOMO y LUMO?. ¿Qué orbitales atómicos contribuyen sustancialmente a estos orbitales moleculares?.

- b) ¿Cómo se modifica la carga y multiplicidad de espín de la molécula si se le arranca uno o dos electrones? Verifique su respuesta haciendo el cálculo explícito.
- c) Calcule el Potencial de Ionización para arrancar un electrón. Compare sus resultados con el teorema de Koopman. Haga el cálculo para varias bases y métodos.¹
- d) Obtenga las *cargas de Mulliken* sobre cada átomo y a partir de las mismas estudie el momento dipolar eléctrico de la molécula.

(III) Orbitales NBO

Usando la misma base que en el punto II-a, visualice y grafique los orbitales NBO y compárelos con los canónicos hallados en II-a. A partir de estos orbitales analice los enlaces de las distintas uniones químicas, así como los pares no ligantes (orbitales *Lone Pair*) y los orbitales de las capas internas (orbitales de *Core*).

Obtenga las *cargas naturales* sobre cada átomo y a partir de las mismas estudie el momento dipolar eléctrico de la molécula. Compare con los resultados del punto II-c.

(IV) Disociación

- a) Disocie la molécula usando varios métodos y bases, es decir calcule la energía del sistema en función de la distancia entre átomos. Use distintos métodos y distintas bases. (Recuerde usar la opción `guess=mix` al hacer la disociación)

¹ En los cálculos de este punto utilice en todos los casos la geometría obtenida en el punto I.

b) Analice especialmente el comportamiento del método ante la disociación para el método RHF y compárelo por ejemplo con UHF².

Bases que pueden usarse: 3-21G y 6-31G, 6-31G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ.

Métodos: RHF, UHF, CID, CISD, MP2 (Para MP2, ver ejercicio 11 de la práctica 3), LDA, PBE, BLYP y B3LYP.

² Recuerde que para hacer los cálculos de disociación con UHF el *barrido* de los puntos debe hacerse *de atrás hacia delante*.